Über Peroxyde und Persäuren und die Bildung von Kohlenwasserstoffen und Estern bei der Kolbeschen Reaktion

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Albert Fritsch

aus Basel

1923 :: Verlag von Leopold Voss :: Leipzig

Über Peroxyde und Persäuren und die Bildung von Kohlenwasserstoffen und Estern bei der Kolbeschen Reaktion

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Albert Fritsch

aus Basel

1923 :: Verlag von Leopold Voss :: Leipzig

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität auf Antrag der Herren Professoren Dr. Fr. Fichter und H. Rupe.

Basel, den 30. November 1922.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Prof. Dr. H. Hassinger
Dekan.

Herrn Albert Fritsch wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 30. November 1922 erlaubt, nur den vorliegenden Teil seiner Arbeit drucken zu lassen. Die Arbeit: „Über die Oxydation des Toluols mit elektrochemisch erzeugten Lösungen von Manganisulfat $M_2(SO_4)_3$ und Manganesulfat $Mn(SO_4)_2$“ kann eingesehen und entliehen werden:

1. in der chemischen Anstalt der Universität Basel,
2. in der Universitätsbibliothek Basel,
3. in der schweizerischen Landesbibliothek Bern.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. 259

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548816_0194

Einleitung.

Unter den Vorgängen, die sich bei der Elektrolyse organischer Stoffe an der Anode abspielen, besitzt die Bildung von Kohlenwasserstoffen, die bei der Elektrolyse der Salze von organischen Carbonsäuren entstehen, ein besonderes Interesse.

Diese Synthese wurde von H. Kolbe im Jahre 1849 entdeckt. Bei diesem Vorgange haben wir auch den seltenen Fall, daß der organische Körper als wasserlösliches Salz ohne Zusatz von anorganischen Elektrolyten die Leitung des Stromes selbst übernimmt.

Zur Erklärung der oben angeführten Kohlenwasserstoffbildung stehen sich zwei Theorien gegenüber. Da die glatte Bildung der Kohlenwasserstoffe nur an polierten Platinanoden und bei niederer Temperatur möglich ist, wird der Vorgang als Oxydation erklärt; nach einer anderen Ansicht soll auf Grund der elektrolytischen Dissoziationstheorie durch Entladung der Anionen der organischen Säuren an der Anode die oben angeführten Körper sich bilden. —

Von den älteren Forschern hat speziell E. Bourgoin[1]) diese Synthese von Kohlenwasserstoffen als Oxydation aufgefaßt. Er stützt sich dabei auf rein chemische Versuche, bei welchen Schützenberger[2]) durch Behandlung von Essigsäureanhydrid mit Bariumperoxyd ebenfalls Äthan erhielt, wie bei der Elektrolyse von Natriumacetat.

Seit A. Crum Brown[3]) und J. Walker wandten sich die Elektrochemiker einer anderen Vorstellung zu, bei welcher den Anionen der organischen Säuren eine Hauptrolle zugeteilt wird. —

---

[1]) *Ann. chim. phys.* (4) **14** (1868), 162.
[2]) *Compt. rend.* **61** (1868), 487.
[3]) *Lieb. Ann.* **261** (1891), 107.

Vor einigen Jahren zeigten nun Fr. Fichter[1]) u. E. Krummenacher, daß die Hypothese einer Oxydation in der Tat die beste Erklärung für die Synthese abgibt.

Seit Bourgoin hatte C. Schall[2]) die Möglichkeit einer Oxydation diskutiert. Er elektrolysierte die Kaliumsalze verschiedener Dithiocarbonsäuren und konnte Säuresupersulfide isolieren. Auf Grund dieser Tatsache erachtet er es nicht für ausgeschlossen, daß die Carbonsäuren analog reagieren unter Bildung von Säureperoxyden, die sehr unbeständig sind und sich sofort zersetzen. —

Fr. Fichter und E. Krummenacher nehmen zwei Zwischenprodukte an, die auf chemischem Wege leicht darstellbar sind, nämlich die Säureperoxyde und die Persäuren.

Durch den intermediären Zerfall dieser Perkörper kann dann die Kolbesche Kohlenwasserstoffsynthese erklärt werden, z. B. im Falle Essigsäure:

$$\begin{array}{l} CH_3—COOH \\ CH_3—COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_3—COO \\ CH_3—COO \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} + \begin{array}{l} CO_2 \\ CO_2 \end{array}.$$

Bei der Propionsäure wäre folgender Verlauf anzunehmen:

$$\begin{array}{l} CH_3—CH_2—COOH \\ CH_3—CH_2—COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_3—CH_2—COO \\ CH_3—CH_2—COO \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_3—CH_2 \\ CH_3—CH_2 \end{array} + \begin{array}{l} CO_2 \\ CO_2 \end{array}.$$

Die beiden Autoren konnten auf rein chemischem Wege experimentell ziemlich glatt letztere Synthese verwirklichen. Es war dies möglich, weil Propionylperoxyd lange nicht so explosiv ist, wie Acetylperoxyd und seine Zersetzung leicht in einer kleinen Stahlbombe durchführbar ist. Acetylperoxyd wurde von ihnen auch zersetzt, die Zersetzung verlief weniger glatt, da bei der gewaltigen Temperatursteigerung mehr Methan wie Äthan gebildet wird.

Organische Persäuren von der allgemeinen Formel $R \cdot COOOH$ können leichter dargestellt werden, als die Peroxyde $R \cdot COO—OOC \cdot R$. Bei ihrem Zerfall entstehen neben Kohlendioxyd Alkohole oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe, z. B. im Falle der Propionsäure:

$$CH_3—CH_2—COOH \rightarrow CH_3—CH_2—COOOH \rightarrow CO_2 + CH_3—CH_2—OH \rightarrow CH_2 = CH_2 + H_2O.$$

Bei der Elektrolyse von Propionaten entstehen nach der oben angeführten Reaktion reichliche Mengen von Äthylen. Durch An-

[1]) *Helv.* **1** (1918), 146.

[2]) *Zeitschr. f. Elektrochemie* **3** (1896), 33.

wendung alkalischer Elektrolyte oder durch Zusatz von Salzen gewisser anorganischer Sauerstoffsäuren, wie z. B. Perchloraten, kann dagegen Äthylalkohol in reichlicher Ausbeute dargestellt werden. Diese Alkoholsynthese wurde an vielen Beispielen von H. Hofer[1]) und M. Moest besonders bearbeitet.

Fr. Fichter und E. Krummenacher konnten aus synthetisch dargestellter Perpropionsäure durch Variation der Intensität der Zersetzung, sowohl die Alkoholbildung, wie auch die Äthylenbildung verwirklichen. —

Meine neuen folgenden Versuche bilden eine Fortsetzung und Ergänzung obiger Arbeiten und behandeln folgende Fragen:

1. Was für Zwischenprodukte entstehen bei der schon lange bekannten Elektrolyse der Alkalisalze zweibasischer organischer Säuren? Zu dieser Untersuchung wählte ich als gesättigte Säure die Bernsteinsäure, als ungesättigte die Fumarsäure.

2. Wie zersetzen sich Peroxyde solcher Säuren, die wegen ihrer Empfindlichkeit bei der elektrochemischen Oxydation im Kohlenwasserstoffrest angegriffen werden und darum die Kolbesche Synthese nicht geben? Als Beispiel einer solchen Säure, die der Kernhydroxylierung unterworfen ist, wählte ich die Benzoesäure.

3. Auf welchem Wege entstehen die Ester, welche als Nebenprodukte bei einzelnen Kolbeschen Elektrosynthesen gefaßt werden können? Zu dieser Untersuchung wählte ich die Trichloressigsäure, die bei der Elektrolyse sozusagen ausschließlich Ester liefert.

Kapitel I.

Die Kolbesche Kohlenwasserstoffsynthese bei der Bernsteinsäure.

Zur Erklärung der Kolbeschen Reaktion nach der Peroxydtheorie von Fr. Fichter und E. Krummenacher ist die Bernsteinsäure ein ausgezeichnetes Beispiel.

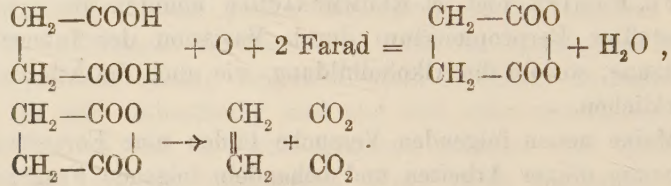
Schon Kekulé[2]) hat gefunden, daß Kaliumsuccinat bei der Elektrolyse Äthylen und Kohlendioxyd gibt; Hofer[3]) und Moest erhielten aus Kaliumsuccinat bei Gegenwart anorganischer Salze β-Oxypropionsäure und Brown[4]) und Walker zeigten, daß aus Kaliumäthylsuccinat Adipinsäure entsteht.

---

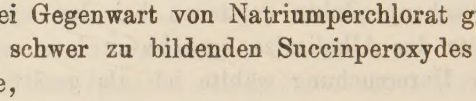
[1]) *Ann.* **323** (1902), 284; D. R. P. Nr. 138, 442 (1902).
[2]) *A.* **131** (1864), 79.
[3]) *A.* **323** (1902), 291.
[4]) *A.* **261** (1891) 107.

Nach Fichter und Krummenacher sind die Reaktionen folgendermaßen zu deuten:

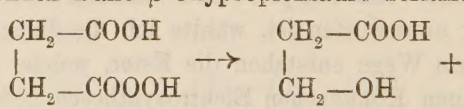
1. Kaliumsuccinat, für sich elektrolysiert, gibt intermediär das monomolekulare Bernsteinsäureperoxyd, das dann glattauf in Kohlendioxyd und Äthylen zerfällt:



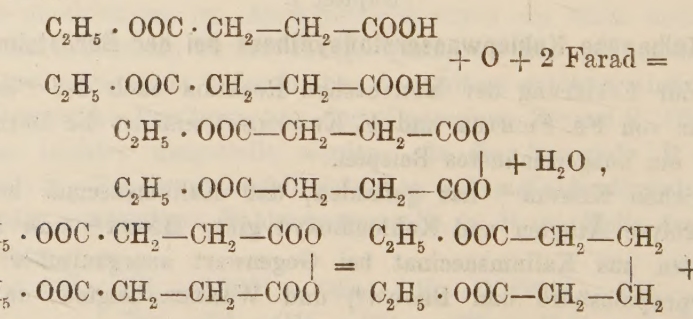
2. Bei Gegenwart von Natriumperchlorat gibt Natriumsuccinat statt des schwer zu bildenden Succinperoxydes die Succinmonopersäure,



die ihrerseits in Kohlendioxyd und den entsprechenden Alkohol, im vorliegenden Falle β-Oxypropionsäure zerfällt:



3. Das Kaliumsalz des Halbesters der Bernsteinsäure reagiert nur mit der salzbildenden Carboxylgruppe und bildet ein bimolekulares Peroxyd, das dann in Kohlendioxyd und Adipinsäure zerfällt:



Um diesen Hypothesen die notwendige experimentelle Stütze zu verschaffen, ist es notwendig, die als Zwischenprodukte angenommenen drei Peroxyde, unabhängig von der Elektrolyse darzustellen und zu prüfen, ob sie bei Zersetzung durch Erwärmen die von der Elektrolyse her bekannten Reaktionsprodukte ergeben.

Die Aufgabe ist wenigstens teilweise gelöst durch eine Untersuchung von A. M. Clover[1]) und A. C. Houghton. Diese Autoren haben sowohl die Succinmonopersäure $HOOC—CH_2—CH_2—COOOH$ als auch das saure Succinperoxyd $HOOC—CH_2—CH_2—COO \cdot COO—CH_2—CH_2—COOH$ dargestellt und zersetzt und erhielten dabei

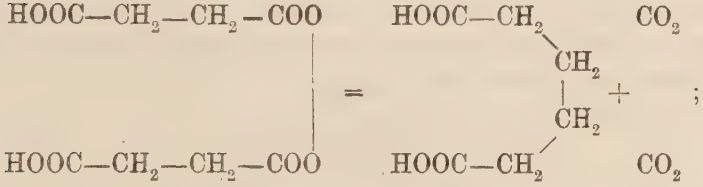
1. aus Succinmonopersäure Kohlendioxyd und Acrylsäure

$$HOOC—CH_2—CH_2—COOOH = CO_2 + HOOC—CH = CH_2 + H_2O ,$$

wobei die Vermutung geäußert wird, daß primär β-Oxypropionsäure entstehe, im Sinne der Gleichung:

$$\begin{aligned} HOOC—CH_2—CH_2—COOOH &= HOOC—CH_2—CH_2 \cdot OH + CO_2 , \\ HOOC—CH_2—CH_2—OH &= HOOC—CH = CH_2 + H_2O . \end{aligned}$$

2. Aus dem sauren Succinperoxyd Kohlendioxyd und Adipinsäure



die letztere Reaktion verlief nicht glatt, es ist zu vermuten, daß sie bei Anwendung des Esters des sauren Succinperoxydes mit besserem Erfolg durchzuführen wäre.

Die beiden amerikanischen Autoren haben offenbar die von ihnen beobachteten Reaktionen nicht mit den elektrolytischen Zersetzungen der Bernsteinsäure in Zusammenhang gebracht, denn sie machen gar keine Andeutung in dieser Richtung. —

Der einfachste Fall, die Prüfung der Zersetzungsprodukte des monomolekularen Succinperoxydes ist noch nicht untersucht worden. Das Peroxyd $\begin{matrix} CH_2—COO \\ | \quad\quad | \\ CH_2—COO \end{matrix}$ selbst ist von Vanino und Thiele[2]) dargestellt worden durch Einwirkung von Succinylchlorid auf Natriumperoxyd. Die mitgeteilte Elementaranalyse gibt allerdings keinen genügenden Anhaltspunkt für Beurteilung der Reinheit des Präparates, doch wurde sowohl von Kohlenstoff als von Wasserstoff zuviel gefunden, also von Sauerstoff zu wenig, was für einen nicht vollen Gehalt an Peroxyd spricht. Es ist darum verständlich, daß

[1]) *Amer. Chem. Journ.* **32** (1904), 43—68; *C.* **1904**, II, 764—767.

[2]) *B.* **29** (1896), 1724.

Clover und Houghton dem Körper Vaninos die Individualität absprechen wollen.

In Wirklichkeit steht es nicht ganz so schlimm, doch gelang es auch mir nicht, das Succinperoxyd in vollkommen reinem Zustand zu erhalten.

Vanino stellt es dar durch Zusammenbringen von 1,5 g Säurechlorid und 4,5 g Natriumperoxyd. Er schreibt dem vollkommen trockenen Körper große Explosionskraft bei leisem Reiben oder Drücken zu; heftig explodiert der Körper bei 120°, schon unter 100° bei schnellem Erhitzen.

Experimentelles.

Das Bernsteinsäurechlorid wurde dargestellt durch Zusammenbringen von 50 g Bernsteinsäure mit 177 g Phosphorpentachlorid, Abdestillieren des Phosphoroxychlorides durch Erhitzen des Gemisches auf 120° und Destillation des Rückstandes im Vakuum. Bernsteinsäurechlorid siedet unter

13 mm bei 83°,
16,5 mm „ 87°,
19 mm „ 89,5°.

1,5 g des Säurechlorides geben beim Zusammenbringen in der Kälte mit in 20 ccm Eiswasser gelöstem 4,5 g Natriumperoxyd nur kleine Ausbeuten an Peroxyd, da dasselbe vermutlich durch das überschüssige Natriumhydroxyd verseift wird

$$\begin{array}{l} CH_2—COO \\ | \qquad | \\ CH_2—COO \end{array} \quad \begin{array}{l} Na \\ | \\ OH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2—COONa \\ | \\ CH_2—COOOH \end{array}$$

zum wasserlöslichen Na-Salz der Bernsteinmonopersäure. —

Ich war bemüht, die Reaktion in nur schwach alkalischer Lösung vorzunehmen, um so bessere Ausbeuten an Peroxyd zu erhalten. —

Neue Darstellungsmethode.

Unter Richtigstellung der Mengenverhältnisse und unter Vermeidung alkalischer Reaktion am Schluß gelangte ich zu folgender Vorschrift:

2 g Natriumperoxyd (mit einem Gehalt von 48,80% Peroxyd), gelöst in 20 ccm Eiswasser zu 1,5 g Säurechlorid von 0° gebracht, geschüttelt und dann nach Einsetzen der Reaktion, 12,5 ccm

doppelnormale Essigsäure zugesetzt, gibt Ausbeuten bis 0,60 g an Peroxyd. —

Das entstehende Produkt ist unlöslich in allen üblichen Solventien. Es ist ein weißer, nicht kristalliner Körper, der in feuchtem Zustande einen eigenartigen Geruch besitzt. In trockenem Zustande explodierte mir eine Portion heftig durch schwaches Reiben. —

Analyse des Peroxydes.

A. Bestimmung des aktiven Sauerstoffes. Das auf Tonteller im Exsikkator getrocknete Peroxyd wird in 0,1-normale Kaliumjodidlösung gebracht, woselbst sofort Jod abgeschieden wird, aus welchem man den aktiven Sauerstoff bestimmen kann. —

(Versuche für Bestimmung des Sauerstoffes mit Hilfe von Ferrosulfat und Rücktitration mit Kaliumpermanganat verliefen unbefriedigend. Das Peroxyd entwickelte Sauerstoff, sobald die wäßrige Lösung des Ferrosulfats erwärmt wurde, dadurch wurden die Resultate selbstverständlich zu niedrig.)

Die Berechnung des Peroxydes aus der verwendeten Natriumthiosulfatmenge wurde folgendermaßen vorgenommen:

1 Mol $C_4H_4O_4$ = 116,052 g entspr. 20000 ccm 0,1 n-$Na_2S_2O_3$
1 ccm 0,1 n-$Na_2S_2O_3$ = 0,0058026 g $C_4H_4O_4$.

B. Bestimmung der Bernsteinsäure. a) Da das Peroxyd infolge seiner Unlöslichkeit nicht gereinigt werden kann, versuchte ich die darin enthaltene Bernsteinsäure durch Fällen der Alkalisalze mit Bariumchlorid zu bestimmen. Diese Versuche lieferten jedoch keine übereinstimmenden Resultate.

b) Versuche, das Peroxyd mit Natriumamalgam zu reduzieren und dann die Bernsteinsäure als Silbersalz zu fällen, gaben zu hohe Resultate, wahrscheinlich infolge des Vorhandenseins von Chlorion, herstammend vom Säurechlorid.

c) Reduktion durch Erhitzen einer wäßrigen Suspension unter gleichzeitigem Einleiten von Schwefelwasserstoff ergab bei nachfolgender acidimetrischer Titration die besten Resultate.

C. Bestimmung zur Ermittlung anorganischer Bestandteile des Peroxydes lieferten nur unbedeutende Rückstände. 0,0419 g Peroxyd lieferten nach Reduktion und Abrauchen mit Schwefelsäure einen Rückstand von 0,0014 g; 0,0630 g Substanz einen solchen von 0,0010 g. Infolge dieser kleinen Quantitäten wurden die anorganischen Bestandteile nicht berücksichtigt.

D. Gleichzeitige jodometrische und acidimetrische Titration zeigten, daß das Succinylperoxyd nicht vollkommen rein sein kann, denn wenn es obiger Formel entspräche, so müßte die Lösung nach Wegnahme des Jodes neutral reagieren, in Wirklichkeit aber trat stets saure Reaktion ein. Das Präparat enthielt also neben $C_4H_4O_4$ noch freie Bernsteinsäure, was folgende Tabelle zeigt:

Angew. Substanz in g	0,1 n-$Na_2S_2O_3$ Tit.: 1,2571 ccm	Entspr. Peroxyd g	Entspr. Peroxyd %	0,1 n-NaOH nach jod. Bestimm. ccm	Entspr. freier Säure g	Entspr. freier Säure %	Nicht Bestimmbares g	Nicht Bestimmbares %
0,0750	6,60	0,0481	64,19	1,70	0,01005	13,37	0,0169	22,53
0,1960	17,65	0,1287	65,68	3,91	0,02307	11,77	0,0443	22,55
0,0997	9,00	0,0656	65,84	2,05	0,0121	12,13	0,0220	22,03

Im folgenden sind nun die Resultate der Analysen zusammengestellt. Da bei jeder Darstellung des Peroxydes im Maximum nur 0,60 g entstanden und ein Teil davon zur Prüfung der Explosibilität verwendet wurde, so war es nur möglich, kleine Portionen für die Analysen zu verwenden. (Bestimmung der Bernsteinsäure nach c, in Abschnitt B.)

Angew. Sub. in g	Entspr. Säure in g	0,1 n-NaOH ccm	Entspr. Säure g	Gehalt an Säure %
0,0373	0,03794	4,98	0,0293	77,23
0,0313	0,03184	4,20	0,0247	77,57

Auf Grund der Säurestoffbestimmungen durch die Jodabscheidung und der Säurebestimmungen nach der Reduktion mit Schwefelwasserstoff war es möglich, den Gehalt der Succinperoxydpräparate zu ermitteln. (Tabelle siehe folgende Seite.)

A. von Baeyer[1]) und V. Villiger nehmen an, daß die Superoxyde der Bernsteinsäure und Fumarsäure von Vanino und Thiele eine komplizierte polymere Struktur aufweisen. Es erhebt sich nun die große Frage, wie die Analysenresultate zu deuten sind. In der Mehrzahl der Fälle liegt der gefundene Gehalt an aktivem Sauerstoff viel zu hoch im Vergleich zum Bernsteinsäuregehalt. Zwei Möglichkeiten bieten sich zur Erklärung:

entweder das amorphe Produkt enthält noch Wasserstoffsuperoxyd neben Wasser und neben unveränderter Bernsteinsäure

[1]) *B.* **34** (1901), 762.

eingeschlossen, oder es enthält andere sauerstoffreichere und gleichzeitig saure Superoxyde der Bernsteinsäure.

Es ist sicher nicht reines $C_4H_4O_4$, insofern ist das Urteil von Clover und Houghton berechtigt, und es ist nicht abzusehen, wie es gelingen kann, den völlig amorphen und in allen Lösungsmitteln unlöslichen (vielleicht polymeren) Stoff zu reinigen. Von sauerstoffreicheren Peroxyden der Bernsteinsäure sind denkbar

1. die Succin-Dipersäure,

$$\begin{array}{l} CH_2—COOOH \\ | \\ CH_2—COOOH \end{array},$$

die 21,323 % aktiven Sauerstoff und 78,67 % Bernsteinsäure liefern müßte;

2. ein polymeres Produkt von bisher unbekannten Typus $C_8H_8O_{10}$,

$$\begin{array}{l} CH_2—COO \cdot O \cdot OOC—CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CH_2—COO \cdot O \cdot OOC—CH_2 \end{array},$$

das 19,34 % aktiven Sauerstoff und 96,78 % Bernsteinsäure liefern müßte;

3. die Succin-Peroxyd-Dipersäure

$$\begin{array}{l} CH_2\langle \begin{array}{l} CH_2—COOOH \\ COO \end{array} \\ \qquad\qquad | \\ CH_2\langle \begin{array}{l} COO \\ CH_2—COOOH \end{array} \end{array}$$

die 18,04 % aktiven Sauerstoff und 88,75 % Bernsteinsäure liefern müßte;

4. die Succin-Peroxyd-Monopersäure

$$\begin{array}{l} CH_2—COOOH \\ | \\ CH_2—COO \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad OOC—CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CH_2—COOH \end{array},$$

Reines $C_4H_4O_4$ enthält 13,875 % aktiven Sauerstoff.

	Substanz	0,1 n-NaOH	Gehalt an Bernsteinsäure		Substanz	0,11852 n-$Na_2S_2O_3$	Peroxydgehalt		Aktiver Sauerstoff	Angewandte Substanz	
	g	ccm	in g	in %	g	ccm	in g	in %	g	%	
I.	0,0296	4,13	0,02436	82,32	0,0486	5,16	0,03548	87,40	0,00489	12,05	12,15
	0,0296	4,09	0,02413	86,18	0,0181	2,34	0,01609	88,91	0,00221	12,25	
II.	0,0459	6,60	0,03893	84,83	0,0152	1,95	0,01341	88,48	0,00184	12,16	11,93
	0,0393	5,54	0,03268	83,20	0,0320	3,95	0,02716	84,89	0,00374	11,71	
III.	0,0331	4,00	0,02360	71,29	0,0206	2,22	0,01526	74,11	0,00210	10,21	10,12
	0,0250	2,95	0,01740	69,62	0,0189	2,00	0,01375	72,71	0,00189	10,03	

die 12,79 % aktiven Sauerstoff und 98,41 % Bernsteinsäure liefern müßte.

Aber wenn auch die gefundenen Zahlen sich durch Vorliegen eines Gemisches beispielsweise von Succinperoxyd mit Succin-Peroxyd-Dipersäure deuten lassen würden, so scheint doch eine solche Erklärung gewagt, angesichts der Tatsache, daß der von Vanino dargestellte Stoff sich aus alkalischer Lösung abscheidet, alle oben aufgezählten Verbindungen aber Säuren (wenn auch sehr schwache Säuren an der —COOOH-Gruppe) sind.

Über einen allfälligen Einschluß von Hydroperoxyd durch das amorphe Produkt läßt sich auf Grund der vorliegenden Beobachtungen nichts Positives aussagen, die Art der Darstellung läßt seine Möglichkeit durchaus zu.

Unverändertes Säurechlorid, oder das bei der Reaktion sich bildende Natriumchlorid, könnte auch eingeschlossen sein, jedoch war es in keinem Falle möglich, das Cl-Ion nachzuweisen.

Zersetzung des Peroxydes.

Ohne mir über die Ursache der eigentümlichen Analysenresultate ein klares Bild verschaffen zu können, verwendete ich die erhaltenen Peroxydpräparate zur Prüfung der Zersetzungsprodukte. War die Reinheit des Peroxydes ermittelt, so wurde die Substanz in eine Stahlbombe gebracht.

Die Wandstärke der Bombe betrug 20 mm. Der Hohlraum war bei einem inneren Durchmesser von 20 mm ungefähr 115 mm lang. Den Verschluß bildet eine Stahlschraube, in welche der Austrittskanal für die Gase eingebohrt war. Zwei hintereinander angeordnete fein verstellbare Reduktionsventile nach Le Rossignol[1]) dienten zum Austritt und beliebiger Regulierung des Stromes der gasförmigen Zersetzungsprodukte.

Wird die Bombe plus Inhalt in einem Ölbad langsam angewärmt und allmählich erhitzt, so verkohlt die Substanz nur. Bringt man die Bombe jedoch unmittelbar in ein auf 180° vorgewärmtes Ölbad, so kann, bei vollständiger Trockenheit und guter Qualität des Peroxydes, ein heller, nicht besonders starker Ton vernommen werden, der von der Explosion der Substanz herrührt. In diesem Falle tritt ebenfalls Verkohlung, jedoch in geringerem Maße auf.

---

[1]) *Ch. Zt.* **32** (1908), 820.

Die entstehenden Gase wurden durch Bromwasser geleitet, welches sie entfärbten, ein Zeichen dafür, daß ungesättigte Kohlenwasserstoffe vorhanden sein mußten. Daraufhin wurden die Gase untersucht auf: Kohlenmonoxyd, Äthylen, Acetylen und Kohlendioxyd.

Acetylen konnte nur in einem einzigen Falle nachgewiesen werden (Trennung von Äthylen und Acetylen nach W. D. Treadwell[1]) und F. A. Tauber). Die übrigen genannten Zersetzungsprodukte traten regelmäßig auf.

Daß die Menge des entstehenden Explosionsgases von der Reinheit des Peroxydes abhängt, zeigt folgende Tabelle:

Angew. Sub.	Reinheitsgr. auf Grund der Bernsteinsäure-bestimmung	% akt. O	Reinheitsgr. auf Grund der Sauerstoff-bestimmung	Explos. Vol.
0,7124 g	84,25	14,42	104,2	250,6[2]) ccm
0,75	83,95	13,40	96,6	115,40
0,5711	63,10	12,77	93,2	17,00

Außer von der Reinheit hängt die Menge der entstehenden Gase sehr vom Trocknungsgrad der Substanz ab.

Untersuchungen über Explosionen in der evakuierten oder in der mit Kohlendioxyd von Atmosphärendruck gefüllten Bombe lieferten quantitativ schlechtere Resultate als die Explosionen in der mit Luft gefüllten Bombe.

Atmosphäre	Angew. Substanz in g	Gasvolumen in ccm
Luft	0,50	111,60
Kohlendioxyd	0,69	34,60
Vakuum	0,59	7,60

Ich lasse nun hier eine Zusammenstellung der Mengen der verschiedenen Zersetzungsprodukte von einigen Explosionen folgen:

Nr.	Ges. Vol.	CO_2 ccm	C_2H_4 ccm	Vol. Verhält. $CO_2 : C_2H_4$	O_2 ccm	CO ccm	Gas-rückstand
1	17,00	9,4	4,00	2,35 : 1	0	0,40	3,2
2	111,60	45,80	16,20	2,83 : 1	2,00	7,40	40,60
3	63,00	37,20	12,20	3,05 : 1	0,60	2,40	10,60
4	51,20	30,40	11,20	2,71 : 1	1,00	2,00	6,60
5	101,60	57,80	21,40	2,70 : 1	0,80	4,60	17,00
6	165,60	91,40	35,05	2,61 : 1	1,00	10,80	27,40

Der Rückstand der Explosionsgase nach der Absorption in den verschiedenen Lösungsmitteln besteht in der Hauptsache aus dem

[1]) *Helv.* 2 (1919), 601.

[2]) Das berechnete Maximalvolumen beträgt 412 ccm.

Stickstoff, der ursprünglich in der Bombe eingeschlossenen Luft. Zweimal gelang es mir indes, einen derartigen Rückstand in der Explosionspipette, gemischt mit Sauerstoff, zur Explosion zu bringen.

Die Explosion zeigte, daß auch gesättigte Kohlenwasserstoffe im Rückstand vorhanden sein können.

Rückstand von Nr. 6 obiger Versuche:

Rückstand		15,00 ccm	
dazu Sauerstoff		43,2 „	
Volumen vor der Explosion		58,2 ccm	Kontraktion 12,8
„ nach „	„	45,4 „	7,40 ccm CO_2
„ „ „	CO_2-Absorption	38,00 „	
„ „ „	O- „	8,80 „	Stickstoff

Berechnung für Methan.

$$CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O$$
$$1\text{ Vol.} + 2\text{ Vol.} = 1\text{ Vol.}$$

Es verschwinden also zwei Volumina.

Bei meinem Versuch:

Ein Volumen gleich 15,0 minus 8,8 gleich	6,2 ccm
Zwei „ „	12,4 „
Gasvolumen vor Explosion	58,2 ccm
„ nach „	45,4 „
Volumenabnahme	12,8 ccm

Die Kontraktion ist also in ziemlich guter Übereinstimmung mit der Explosionsgleichung für Methan, aber etwas zu groß. Wäre reines Methan vorhanden gewesen, dann hätte ein Volumen (6,2 ccm) Kohlendioxyd entstehen sollen; da jedoch 7,4 ccm Kohlendioxyd sind, so muß der Rückstand außer Methan noch homologe, gesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten haben. Für Äthan berechnet sich die Kontraktion zu 2,5 Volumen, die Kohlendioxydmenge zu 2 Volumen.

Zersetzung des Succinperoxydes im Xylol.

Mit dem von mir dargestellten Peroxyd führte ich noch Versuche durch gleich wie Clover und Houghton mit ihren Peroxyden, indem ich es ebenfalls in Xylol zur Explosion bzw. langsamen Zersetzung brachte.

Zuerst übergoß ich es in einem Reagenzglas mit Xylol, brachte dasselbe in die Stahlbombe und erhitzte auf die zur Explosion nötige Temperatur. Die Zersetzungsprodukte waren auch in diesem Falle Kohlendioxyd, Äthylen und Sauerstoff. Aus dem erkalteten

Xylol kristallisierte ein weißer Körper aus; um eventuell darin vorhandenes Bernsteinsäureanhydrid zu isolieren, kochte ich ihn mit Chloroform aus, ohne jedoch Anhydrid isolieren zu können.

Das in Chloroform Unlösliche wurde auf Adipinsäure und Bernsteinsäure untersucht. Eine Trennung nach BOUVEAULT[1]) gelang nicht, da der Rückstand zu klein war, trotz Anwendung kleinster Apparate. Ein scharfer Schmelzpunkt war ebenfalls nicht zu ermitteln.

Weitere Zersetzungsversuche wurden dann im offenen Gefäß ausgeführt. Das Peroxyd wurde in einen Glaskolben gebracht, der mit einem kleinen Rückflußkühler versehen war, mit Xylol übergossen und dasselbe bis zum Sieden erhitzt. Ein Versuch in Kohlendioxydatmosphäre, wobei Kalilauge als Absperrflüssigkeit diente, lieferte aus 0,5 g Peroxyd 47,20 ccm Äthylen.

Versuche mit Luft als Atmosphäre und Wasser als Absperrflüssigkeit lieferten aus 0,9 g Peroxyd folgende Zersetzungsprodukte:

CO_2	C_2H_4	O_2
138,8 ccm	61,6 ccm	22,0 ccm

Verhältnis Äthylen zu Kohlendioxyd wie 1 : 2,25.

Dies Verhältnis ist etwas zu günstig, weil ein Teil des Kohlendioxydes im Sperrwasser der pneumatischen Wanne verschluckt wurde.

Der aus dem Xylol auskristallisierte Stoff besaß keinen scharfen Schmelzpunkt. Nach Ausschütteln mit Äther gab der in Äther lösliche Rückstand einen Schmelzpunkt von 175°. Nach Umkristallisieren aus Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 182°. Bernsteinsäure hat den Schmelzpunkt 184°: offenbar war also nur Bernsteinsäure entstanden.

Untersuchung der Brompipette auf Äthylen.

War der in der Brompipette bei den verschiedenen Gasanalysen absorbierte Kohlenwasserstoff wirklich Äthylen, so mußte es möglich sein, das entstandene, angesammelte Äthylenbromid nachzuweisen. Zu diesem Zwecke wurde aus dem Inhalt zweier Brompipetten das überschüssige Brom durch Kaliumcarbonat beseitigt und die farblose Mischung dann der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es gingen 1—2 Öltropfen über, der typische Geruch nach Äthylenbromid war bemerkbar. Mit Hilfe einer Kapillarpipette und Filtrier-

[1]) *Bl.* [3] **19**, S. 562.

papier gelang es mir, das Destillat vom Wasser zu trennen. Im Schleiermacherschen[1]) Apparat konnte der Siedepunkt festgestellt werden. Er betrug 131°. Äthylenbromid-Siedepunkt 131,4°.

Damit ist der eindeutige Beweis für das Vorhandensein von Äthylen erbracht.

Aus allen Versuchen mit dem Succinperoxyd ist also der Schluß zu ziehen, daß das Peroxyd der Bernsteinsäure $C_4H_4O_4$, das allerdings wegen seiner Unlöslichkeit und seiner amorphen Beschaffenheit nach der Vorschrift von Vanino nicht in reinem Zustand erhalten wird, bei der Zersetzung durch höhere Temperaturen dieselben Zersetzungsprodukte liefert, wie sie bei der Elektrolyse von Kaliumsuccinat an Platinanoden entstehen. Unsere Hypothese von der intermediären Bildung des Succinperoxydes bei der Elektrolyse erhält dadurch die gewünschte experimentelle Stütze.

Allerdings ist das Verhältnis der beiden Gase Kohlendioxyd und Äthylen bei der Zersetzung des Succinylperoxydes nicht genau zwei zu eins, sondern das Kohlendioxyd überwiegt. Dies ist aber auch bei der Elektrolyse der Fall, wie folgender Versuch beweist:

Kaliumsuccinat lieferte bei der Elektrolyse 23,2 ccm Äthylen und 57,4 ccm Kohlendioxyd.
Verhältnis Äthylen zu Kohlendioxyd wie 1 : 2,4.

Die thermische Zersetzung von fertigem Succinperoxyd verläuft weniger glatt als die sozusagen Molekel für Molekel erfolgende bei der Elektrolyse. Die beim Erhitzen auftretende Verkohlung zeigt, daß offenbar ein Teil des Kohlenwasserstoffrestes Wasserstoff abgibt, sei es, daß der aktive Sauerstoff unter Umständen in diesem Sinne wirkt, sei es, daß eine gewisse Menge des Peroxydes auf Kosten eines anderen Teiles zu Bernsteinsäure, bzw. eine gewisse Menge Äthylen zu Äthan und Methan reduziert wird.

Kapitel II.

Die Kolbesche Synthese bei der Fumarsäure.

Zur Darstellung des Fumarsäureperoxydes findet sich in der Literatur eine Vorschrift von Vanino.[2]) Entsprechend der Darstellung des Bernsteinsäureperoxydes verwendet Vanino auch hier einen großen Überschuß an Natriumperoxyd. Um dies zu vermeiden, stellte ich das Fumarsäureperoxyd folgendermaßen dar:

[1]) *B.* **24**, I (1891), 944.
[2]) *B.* **29** (2) (1896), 1726.

1,5 g Fumarsäurechlorid werden mit 1 g 80 %igem Natriumperoxyd, das in 20 ccm Eiswasser gelöst ist, zusammengebracht. Zu diesem Gemisch fügt man noch 5 ccm doppelnormale Essigsäure zu, um überschüssig entstehende Natronlauge zu neutralisieren, wodurch einer Verseifung des Peroxydes vorgebeugt wird.

Das verwendete Säurechlorid war nach der Vorschrift von Kekulé[1]) aus 84 g Fumarsäure und 290 g Phosphorpentachlorid dargestellt worden. Das Säurechlorid destilliert bei 160°. Die Darstellung der Fumarsäure selbst ist nach Baeyer[2]) durch Erhitzen von Apfelsäure während 40 Stunden auf 140—150° erfolgt. Die erstarrte Masse wurde in heißem Wasser gelöst, beim Erkalten schied sich die Fumarsäure aus und wurde abfiltriert.

Die Ausbeute an Peroxyd Rohprodukt betrug aus 3 g Säurechlorid 0,8—1,0 g eines weißen nicht kristallinen Körpers.

Das Peroxyd ist in allen Solventien unlöslich. Aus diesem Grunde war es nicht möglich, es rein darzustellen. Beim Liegen an der Luft zersetzt es sich leicht. Beim Erhitzen im Kapillarrohr trat bei 75° schwache momentane Zersetzung ein.

Der Gehalt an Peroxyd wurde bestimmt durch Messung des aus 0,1 n-Kaliumjodidlösung in Freiheit gesetzten Jodes. Zur Bestimmung des Gesamtsäuregehaltes wurde das Peroxyd in Wasser gebracht und durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas und gleichzeitiges Erhitzen reduziert. Bei verschiedenen Proben zeigte es sich, daß der Gehalt an Peroxyd immer variiert. Der höchste Gehalt betrug nur 40 %. Je länger das Peroxyd im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurde, um so geringer wurde der Gehalt. Zur Explosion war jedoch vollständig getrocknetes Material notwendig. Die Verhältnisse liegen hier ganz ähnlich wie bei Bernsteinsäureperoxyd, nur noch ungünstiger. Die Hauptverunreinigungen des Peroxydes bilden freie Fumarsäure und Wasser.

Die Berechnung des Peroxydgehaltes erfolgte nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH—COO \\ \| \quad\quad | \\ CH—COO \end{matrix} + 2\,KJ = \begin{matrix} CH—COOK \\ \| \\ CH—COOK \end{matrix} + 2\,J\,. \qquad (I)$$

Steckt noch freie Fumarsäure im Präparat, so kann sie nach der Entfärbung acidimetrisch titriert werden.

[1]) *A. Spl.* 2 (1863), 86.
[2]) *B.* 18 (1885), 676.

Ein Mol $C_4H_2O_4$ à 114 g liefern die 20000 ccm 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung entsprechende Menge Jod. Aus dem Volumen des verbrauchten Natriumthiosulfates konnten sofort die Gramme Peroxyd berechnet werden, da 1 ccm 0,0057 g Fumarsäureperoxyd entspricht.

Bestimmung des Fumarsäureperoxydes und der freien Fumarsäure in der gleichen Portion:

Nr.	Substanz g	0,1475 n-$Na_2S_2O_3$ ccm	0,1 n-NaOH ccm	Peroxyd %	Säure %
1	0,0551	2,60	4,10	39,67	42,41
2	0,0314	0,90	2,40	24,09	43,56
3	0,1204	4,60	8,20	32,12	38,81
4	0,0640	1,90	3,30	24,96	29,39
5	0,1063	2,52	9,60	19,91	51,47

Bestimmung der Gesamtsäure nach Reduktion mit Schwefelwasserstoff:

Nr.	Substanz g	0,1 n-NaOH ccm	Säure %
1	0,0427	6,30	84,09
2	0,0464	5,70	70,02
3	0,0567	6,80	68,36
4	0,0932	7,75	47,39
5	0,0879	10,30	66,79

Die Analysen mit gleicher Nummer sind jeweils mit derselben Substanz ausgeführt. —

Die Explosion des gut getrockneten Fumarsäureperoxydes wurde in der schon beim Bernsteinsäureperoxyd beschriebenen Bombe durchgeführt. Sie wurde in ein vorerhitztes Ölbad von über 200° gebracht. Eine Detonation konnte nicht vernommen werden. Das entstehende gasförmige Zersetzungsprodukt wurde auf Acetylen und Kohlendioxyd untersucht, welche Gase nach folgender Gleichung entstehen mußten:

$$\begin{matrix} CH—COO \\ \| \quad\quad | \\ CH—COO \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix} + 2\,CO_2\,. \qquad (II)$$

Leitet man die Zersetzungsgase durch ammoniakalische Cuprosalzlösung, so bildet sich ein rotbrauner Niederschlag von Acetylenkupfer. Das Kohlendioxyd wurde in Kalilauge mit Hilfe von quantitativen Kohlendioxydapparaten absorbiert. —

Bei verschiedenen Versuchen unter Anwendung von Mengen bis über ein Gramm entstand immer nur verhältnismäßig wenig Gas. Da beide Spaltungsprodukte nicht in derselben Menge Ex-

plosionsgas quantitativ zu ermitteln waren, so stellte ich mir Peroxyd aus 6 g Säurechlorid dar. Dann führte ich zwei Explosionen aus, die eine zur Bestimmung des Acetylengases, die andere, um die Menge des entstehenden Kohlendioxydes festzustellen.

Das angewandte Peroxyd hatte folgenden Gehalt:

Substanz g	0,1475 n-$Na_2S_2O_8$ ccm	0,1 n-NaOH ccm	Peroxyd %	Beigemengte Fumarsäure, %
0,1674	3,12	12,10	15,67	41,20

Gesamtsäurebestimmung.

Substanz, g	0,1 n-NaOH, ccm	Säure, %
0,1456	13,70	53,63

Diese beiden Analysen stimmen nicht überein. Die 15,67 % Peroxyd entsprechen 15,95 % Säure, die mit den 41,20 % Säure zusammen 57,15 % ergeben. Direkt habe ich jedoch nur 53,63 % Säure gefunden. —

Die Bestimmung des Acetylens geschah folgendermaßen:

Das abgeschiedene Acetylenkupfer wurde abfiltriert und mit Ammoniak gut ausgewaschen und dann in konzentrierter Salzsäure gelöst. In dieser Lösung wurde das Cuproion mit Salpetersäure zu Cupriion oxydiert und dasselbe mit Kaliumhydroxyd als Hydroxyd gefällt, abfiltriert, getrocknet und als CuO gewogen. Aus dem Gewicht des Kupfers konnte dann auf Grund der Formel des Acetylenkupfers $C_2H_2Cu_2O$ [1]) das Acetylen berechnet werden. —

1,3369 g Rohprodukt enthielt nach obiger Analyse 0,209 g Fumarsäureperoxyd. Das durch die Explosionsgase gelieferte Acetylenkupfer ergab 0,0309 g CuO. Dies entspricht 0,00505 g Acetylen, nach folgender Berechnung:

$C_2H_2Cu_2O$ kann 2 CuO liefern, demnach entsprechen 2 CuO = 2 x 79,57 = 158,14 g 1 C_2H_2 = 26,026 oder 0,0309 g CuO entsprechen 0,00505 g Acetylen.

Eine zweite Portion von 1,3369 g rohem Fumarsäureperoxyd mit ebenfalls 0,209 g Peroxyd lieferte 0,1090 g Kohlendioxyd. Ginge die Explosion quantitativ nach der Gleichung II, so müßten 0,209 g Fumarsäureperoxyd 0,1613 g CO_2 und 0,0477 g C_2H_2 liefern, an CO_2 entstanden also 67,6 %, an C_2H_2 9,4 % der berechneten Menge. Oder der erhaltenen CO_2-Menge entsprechend hätten 0,0322 g C_2H_2 entstehen müssen; es waren also davon nur 15,68 % erhalten worden. —

---

[1]) Blochmann, *A.* **173** (1874), 174.

Da ich in der Literatur keine Angaben über quantitative Messungen des Acetylens und des Kohlendioxydes bei der Elektrolyse der Fumarsäure bzw. der Alkalifumarate vorfand, so führte ich selbst eine Elektrolyse nach Kekulé[1]) durch, um festzustellen, ob dort die Ausbeuten an Acetylen besser sind.

Als Elektrodenmaterial wurde Platin verwendet. Die Anode bestand aus einem Platin-U-Rohr, welches gekühlt wurde. Die Stromdichte betrug 0,35 Amp./qcm. Der Elektrolyt wurde dargestellt durch Auflösen von 1 g des Natriumsalzes in 10 ccm Wasser.

Es wurden zwei Parallelelektrolysen unter möglichst denselben Bedingungen durchgeführt und in der einen während 95 Minuten das Acetylen, in der anderen während 95 Minuten das Kohlendioxyd bestimmt. —

Nach der oben angeführten Berechnung entsprechen den gewogenen 0,1052 g CuO, 0,0172 g C_2H_2; Kohlendioxyd entstand in einer Menge von 0,2919 g.

Dem entstandenen 0,2919 g CO_2 würden bei quantitativem Verlauf 0,0853 g C_2H_2 entsprechen.

Vergleichen wir nun die Zahlen bei der Elektrolyse mit denjenigen, die ich bei der Explosion des Fumarsäureperoxydes bekam, so zeigt es sich, daß die Elektrolyse 19,9 % der nach der CO_2-Menge zu erwartenden Acetylenausbeute liefert, die Explosion dagegen nur 15,7 % der so berechneten Acetylenausbeute. Das elektrolytische Verfahren arbeitet demnach quantitativ günstiger, entsprechend der nach Maßgabe der Entstehung sofort eintretenden Zersetzung des Fumarsäureperoxydes in kleinen Mengen, aber an der Wesensgleichheit der beiden Prozesse kann nicht gezweifelt werden. —

Kapitel III.

Zersetzung des Benzoesäureperoxydes.

Bekanntlich geben Benzoate wenigstens in wäßriger Lösung an der Platinanode nicht, wie man nach der Kolbeschen Reaktion erwarten sollte, Diphenyl. Das kommt, wie Fr. Fichter und Ed. Krummenacher[2]) ausführen, davon her, daß der Kohlenwasserstoffrest der Benzoesäure, die Phenylgruppe, nicht genügend oxydationsbeständig

[1]) *A.* **131** (1864), 85.
[2]) *Helv.* **1**, 160 (1918).

ist, um die Bildung eines Peroxydes zu erlauben. In welcher Weise die Phenylgruppe angegriffen wird, haben dann Fr. Fichter und Uhl[1]) gezeigt. Nach Fr. Fichter und Ed. Krummenacher müßte Benzoylperoxyd so gut wie die fetten Peroxyde bei der Zersetzung durch Erwärmung Kohlendioxyd und den synthetischen Kohlenwasserstoff Diphenyl liefern,

$$\begin{matrix} C_6H_5—COO \\ | \\ C_6H_5—COO \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} CO_2 \\ | \\ CO_2 \end{matrix}. \qquad (I)$$

Schon vor mehr als 30 Jahren berichtete nun E. Lippmann[2]) von der Zersetzung des Benzoesäureperoxydes beim Erhitzen desselben mit Benzol auf 140°. Er hatte dabei freilich ein ganz anderes Ziel im Auge, er wollte die oxydative Einwirkung des Peroxyd-Sauerstoffes unter Druck und bei erhöhter Temperatur auf Benzol feststellen. Nach dem Abdestillieren des Benzols erhielt er eine nicht einheitliche harzartige Masse. Aus derselben konnte er Benzoesäure, Benzoesäureanhydrid und Diphenyl isolieren, letzteres in einer Menge von 5—6 %. An gasförmigen Zersetzungsprodukten stellte er Kohlendioxyd fest in einer Menge von 17,4 % des angewandten Benzoesäureperoxydes. Er glaubte, das Kohlendioxyd entstamme einer Reaktion im Sinne der Gleichung (II),

$$\begin{matrix} C_6H_5COO \\ | \\ C_6H_5COO \end{matrix} = C_6H_5 \cdot COO \cdot C_6H_5 + CO_2 \qquad (II)$$

unter Bildung von Benzoesäurephenylester; theoretisch müßten nach Gleichung (II) 18,2 % CO_2 entstehen. Auch die durch diese Gleichung (II) wiedergegebene Reaktion entspricht übrigens einer bekannten im folgenden Abschnitt behandelten Nebenreaktion der Kolbeschen Synthese.

Beim Erhitzen von Benzoesäureperoxyd ohne Benzol erhielt E. Lippmann dieselben Zersetzungsprodukte ohne Steigerung der Diphenylmenge. Zur Erklärung der Bildung des Diphenyls nimmt E. Lippmann an, daß ein Teil des Peroxydes in der Hitze nach folgender Gleichung zerfällt:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot COO \\ | \\ C_6H_5 \cdot COO \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + 2\,CO_2. \qquad (III)$$

---

[1]) *Helv.* **3** (1920), 22.

[2]) *M.* **7** (1886), 525.

Er hatte sich ursprünglich vorgestellt, das Diphenyl müsse aus Benzol durch Oxydation nach der Gleichung

$$2C_6H_6 + O = C_{12}H_{10} + H_2O \qquad (IV)$$

entstehen, Versuche mit Benzoesäureperoxyd und Toluol oder Xylol erklärte er auf die letztere Art nach Gleichung (IV).

Um nun den Verlauf der Zersetzung des Benzoylperoxydes genauer kennen zu lernen und um zu ermitteln, ob eine Zersetzung analog derjenigen der fetten Peroxyde vorliegt, stellte ich Benzoesäureperoxyd nach der Vorschrift von Vanino[1]) dar.

In 10 ccm Wasser werden 2,35 g Natriumhydroxyd gelöst und die Lösung gut gekühlt. Diese wird dann mit 10 ccm ebenfalls stark gekühltem 10 %igen Wasserstoffsuperoxyd vermischt.

Diese Mischung gießt man portionenweise unter kräftigem Umrühren zu 8,2 g des in einem Stutzen befindlichen Benzoesäurechlorides. Der Stutzen selbst wird durch eine Eis-Kochsalzmischung gekühlt.

Das Peroxyd scheidet sich in Form einer weißen zusammengebackenen Masse aus, die aus mit Wasser verdünntem Alkohol umkristallisiert wird. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert das Benzoeperoxyd in schönen weißen Prismen aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 103°. Um die Reinheit des Benzoeperoxydes festzustellen, war ich bemüht, auf irgendeine Weise seinen Oxydationswert zu bestimmen. Sein Peroxydsauerstoff zeigte sich jedoch ungemein widerstandsfähig gegen die verschiedensten Reduktionsmittel. Mit Kaliumjodidlösung trat keine Jodabscheidung auf, auch bei Zusatz von Essigsäure nicht. Bromwasserstoff und Jodwasserstoff blieben in der Kälte ohne Einwirkung, in der Hitze trat heftige Detonation ein. Stannochlorid reagierte ebenfalls nicht.

Aus diesen Gründen entschloß ich mich schließlich, das Peroxyd nur durch Umkristallisieren und auf Grund seines Schmelzpunktes zu reinigen und zu weiteren Reaktionen zu verwenden.

Bei Anwendung von 24,6 g Säurechlorid erhielt ich nach dem Umkristallisieren und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure während zwei Tagen 10,6 g Peroxyd.

Die Zersetzung des Benzoesäureperoxydes wurde in der bei der Bernsteinsäure beschriebenen Stahlbombe vorgenommen.

Die Bombe mit der Peroxydbeschickung kam in ein Ölbad, welches auf 180—200° vorerhitzt war. Nach etwa 10 Minuten war

[1]) *B.* **27** (1894), 1511.

eine schwache dumpfe Detonation zu vernehmen, die von der Explosion des Peroxydes herrührte.

Nach Erkalten der Bombe wurde das entstandene Gas mit Hilfe von Gasanalysen auf Kohlenoxyd, Sauerstoff und Kohlendioxyd geprüft. Die beiden ersteren waren nur in verschwindend kleinen Mengen vorhanden. Es war sozusagen ausschließlich Kohlendioxyd entstanden.

Dasselbe wurde in mehreren hintereinander geschalteten quantitativen Kohlendioxydapparaten durch Kalilauge aufgenommen und gewogen.

Der in der Bombe zurückbleibende, zähflüssige Rückstand wurde mit Äther herausgelöst. Dabei entstand eine braune, grün fluoreszierende Lösung.

Um die Benzoesäure herauszuarbeiten, behandelte ich die ätherische Lösung mit Sodalösung. Um ja nicht den von den E. Lippmann vermuteten Benzoesäurephenylester zu verseifen, wurde die Sodalösung kalt und nur in doppelnormaler Konzentration verwendet. Nach Trennung im Scheidetrichter wurde aus der Sodalösung durch Salzsäure die Benzoesäure in Freiheit gesetzt und ihrerseits in Äther aufgenommen. Nach Trocknen der Lösung mit Calciumchlorid und Verdampfen des Äthers blieb eine geringe Menge einer braunen Masse zurück, die sich in heißem Wasser zum größten Teil löste; die Lösung reagierte sauer, gab jedoch keine Reaktion mit Ferrichlorid, enthielt also kein Phenol. Beim Erkalten kristallisierte ein weißer Körper mit dem Schmelzpunkt 120°, es war also Benzoesäure.

Von der ursprünglichen fluoreszierenden ätherischen Lösung, welche durch die Natriumcarbonatbehandlung von sauren Bestandteilen befreit war, wurde nach dem Trocknen der Äther abdestilliert und der Rückstand der Destillation im Vakuum unterworfen. Dabei konnten deutlich zwei Fraktionen unterschieden werden. Die eine destillierte unter 12 mm Druck bis zu 130° und war kristallisiert, die andere ging unter 12 mm Druck von 175° bis gegen 200° über, enthielt ebenfalls Kristalle, war aber nicht durch und durch erstarrt.

Die niedrig siedende Fraktion zeigte weiße bis hellgelbe Farbe und den typischen Geruch des Biphenyls. Sie wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, das Destillat ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther abgedampft. Nach dem Trocknen zeigte der Körper den Schmelzpunkt 70°; Biphenyl schmilzt bei 70,5° (Fittig) und siedet unter gewöhn-

lichem Druck bei 254°, mein Produkt war also der vorgenannte Kohlenwasserstoff.

Bei der höher siedenden gelblichen Fraktion mußte besonders auf das Vorhandensein des Phenylbenzoates Augenmerk gelegt werden. Dasselbe schmilzt bei 68—69°, siedet bei 314° unter gewöhnlichem Drucke und ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in heißem sehr leicht löslich.

Es lösten sich in der Kälte nur kleine Mengen in Alkohol. Die Lösung zeigte keine Reaktion mit Ferrichlorid.

Daraufhin wurde der Körper am Rückflußkühler mit Wasser gekocht, um den evtl. vorhandenen Ester zu verseifen. Gleichzeitig wurde Calciumcarbonat zugesetzt, um die Benzoësäure zu binden. Daraufhin wurde vom Unlöslichen abfiltriert. Das Filtrat sollte nun beim Vorhandensein von Phenylbenzoat, durch bei der Verseifung entstandenes Phenol eine Farbreaktion mit Ferrichlorid geben. Dieselbe stellte sich jedoch nicht ein. Dadurch ist bewiesen, daß bei der Zersetzung des Benzoesäureperoxydes kein Benzoesäurephenylester entsteht.

Der vorliegende hochsiedende Körper löste sich endlich in heißem Alkohol. Beim Erkalten schieden sich weiße, kristalline Flitterchen in ganz geringer Menge ab; auf Tonteller gestrichen und getrocknet, zeigten sie den Schmelzpunkt 204°. Mikrochemische Analysen ergaben folgende Zahlen:

3,120 mg Substanz ergaben 10,605 mg CO_2 und 1,72 mg H_2O:

$C = 92{,}73\,\%$ $H = 6{,}16\,\%$

3,692 mg Substanz ergaben 12,445 mg CO_2 und 2,01 mg H_2O:

$C = 92{,}18\,\%$ $H = 6{,}09\,\%$

Bei diesem nur in geringen Mengen entstandenen Körper handelt es sich wahrscheinlich um Diphenylbenzol $C_{18}H_{14}$

berechnet $C = 93{,}91\,\%$ $H = 6{,}09\,\%$

Mit den kleinen Mengen, die mir zur Verfügung standen, versuchte ich die wenigen in der Literatur angegebenen Reaktionen durchzuführen. Löslich war der Körper in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff. Mit Pikrinsäure entstand keine Verbindung. Die Benzollösung zeigte keine Fluoreszenz. Mit 0,034 g des vermutlichen Kohlenwasserstoffes wurde die Oxydation mit Chromsäure nach Schultz[1]) in Eisessig zu Terephthalsäure durchgeführt. Nach der

[1]) *B.* **6** (1873), 415.

Trennung der Säure von Spuren unveränderten Kohlenwasserstoffes mit Hilfe von Ammoniak und darauffolgendem Freimachen derselben mit Salzsäure, bildete sich ein wenig eines hellen Niederschlages, dessen Menge zu winzig war, um nach der Filtration vom Papier getrennt zu werden. Die Schmelzpunktsbestimmung mußte daher unterbleiben. Trotzdem halte ich es für sehr wahrscheinlich, daß der hochsiedende Körper p-Diphenylbenzol (Smp. 205°, Sdp. 250° unter 45 mm, verbindet sich nicht mit Pikrinsäure) war.

Quantitative Bestimmung der Zersetzungsprodukte.

Eine Portion von 6,00 g Benzoeperoxyd ergab beim Herauslösen des Bombeninhaltes einen ätherunlöslichen Rückstand an Eisenbenzoat von 0,23 g. Aus der Ätherlösung konnte mit Soda 0,25 g rohe Benzoesäure isoliert werden. Nach Verdampfen des Äthers verblieben zur Destillation im Vakuum 3,56 g nicht saure Stoffe, also Diphenyl, Diphenylbenzol und hochmolekulare Kondensationsprodukte. Das bei diesem Versuch entstandene Kohlendioxyd belief sich auf 1,48 g. Dies entspricht nur 67,88% der möglichen 2,18 g Kohlendioxyd. —

Gewöhnlich betrug die Ausbeute an Kohlendioxyd 75—80% des der Gleichung

$$(C_6H_5COO)_2 = C_{12}H_{10} + 2\,CO_2$$

entsprechenden theoretischen Wertes, z. B.

Angew. Subst.	Theor. Menge CO_2	Gefundene Menge CO_2	%
8,8695	3,221	2,5868	80,12
10,60	3,850	2,8886	75,02

Bei dem in der Tabelle angeführten Versuch, wo 8,8695 g Benzoesäureperoxyd 2,5868 g Kohlendioxyd liefern, entstanden 2,21 g Diphenyl, gewogen nach der Destillation mit Wasserdampf und Extrahieren des Destillates mit Äther, was 39,15% der theoretischen Menge entspricht. —

Das Gewicht von Kohlendioxyd 2,5868 g und Diphenyl 2,21 g ergeben zusammen 4,7968 g, was (29,16% + 24,91%) = 54,08% des Gewichtes der Gesamtsubstanz beträgt.

Zusammenfassung.

Aus allen meinen Ausführungen geht hervor, daß bei der pyrogenen Zersetzung des Benzoesäureperoxydes der Hauptreaktionsverlauf nach der Gleichung

$$\begin{matrix} C_5H_5—COO \\ | \\ C_6H_5—COO \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + 2\,CO_2$$

geht, was eine weit größere Bildung von Biphenyl bedingt, als E. Lippmann erhalten hat. Die Reaktion nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5—COO \\ | \\ C_5H_5—COO \end{matrix} = C_6H_5—COO \cdot C_6H_5 + CO_2\,,$$

wie sie Lippmann auf Grund der Kohlendioxydbestimmungen vermutet, tritt nicht ein, da keine Spur weder des Esters noch des daraus durch Verseifung entstehenden Phenols nachzuweisen war.

Die Bildung des Diphenylbenzols und der höher siedenden, höher molekularen, nicht kristallisierbaren Kondensationsprodukte ist leicht verständlich, wenn man annimmt, daß infolge der explosiven Zersetzung vorübergehend Phenylradikale frei werden, die sich teils zu Diphenyl vereinigen, teils unter verwickelterer Reaktion kompliziertere Gebilde (eventuell mit gleichzeitiger Oxydation durch Peroxydsauerstoff) geben. Auf solche deutet die starke Fluoreszenz der ätherischen Lösung. Die Diphenylbenzolbildung verläuft vermutlich nach

$$6\,C_6H_5 + O = 2\,C_{18}H_{14} + H_2O\,.$$

So kann man auch verstehen, warum E. Lippmann aus Benzoesäureperoxyd mit Toluol und Xylol andere Kohlenwasserstoffe erhielt, indem die Phenylradikale mit den Benzolhomologen infolge gleichzeitig mitwirkender Oxydation reagierten. —

Kapitel IV.

Die Kolbesche Synthese bei der Trichloressigsäure.

Die elektrolytische Kolbesche Synthese bei den Alkalisalzen der Fettsäuren verläuft im allgemeinen nach vier verschiedenen Richtungen, die ich hier in rein empirischen Gleichungen wiedergebe:

I. Bildung eines gesättigten Kohlenwasserstoffes:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot COONa \\ | \\ CH_3 \cdot COONa \end{matrix} + O + H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 2\,NaHCO_3\,.$$

II. Bildung eines Alkohols:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot COONa + O + H_2O = CH_3 \cdot CH_2OH + NaHCO_3\,.$$

III. Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot COONa + O = CH_2 = CH_2 + NaHCO_3.$$

IV. Bildung eines Esters:

$$\begin{matrix} CCl_3 \cdot COONa \\ \\ CCl_3 \cdot COONa \end{matrix} + O = CCl_3 \cdot COO \cdot CCl_3 + Na_2CO_3.$$

Während nach den Theorien von Fr. Fichter[1]) u. E. Krummenacher I. durch Bildung und Zersetzung eines Acylperoxydes, II. durch Bildung und Zersetzung einer Persäure, und III. als Folgereaktion von II. durch Abspaltung von Wasser aus dem primär entstandenen Alkohol erklärt werden müssen, steht für IV. die Frage noch offen, ob ein Peroxyd oder eine Persäure als intermediäre Glieder anzunehmen sind; beides ist denkbar an sich, illustriert durch IVa und IVb. —

IV a.
$$\begin{matrix} CCl_3 \cdot COOH \\ \\ CCl_3 \cdot COOH \end{matrix} + O = \begin{matrix} CCl_3 \cdot COO \\ | \\ CCl_3 \cdot COO \end{matrix} + H_2O,$$

$$\begin{matrix} CCl_3 \cdot COO \\ | \\ CCl_3 \cdot COO \end{matrix} = CCl_3 \cdot COO \cdot CCl_3 + CO_2 .$$

IVb.
$$CCl_3 \cdot COOH + O = CCl_3 \cdot COOOH,$$

$$CCl_3 \cdot COOOH = CCl_3OH + CO_2,$$

$$CCl_3OH + CCl_3 \cdot COOH = CCl_3 \cdot COO \cdot CCl_3 + H_2O.$$

Um diese Frage näher zu prüfen, stellte ich Versuche an mit Trichloressigsäure, d. h. eben der Säure, bei der die Esterbildung als einzige Reaktion verläuft.

Nach den Angaben von Elbs[2]) und Kratz entsteht bei der Elektrolyse eines Gemisches von trichloressigsaurem Natrium und trichloressigsaurem Zink an der Anode Trichloressigsäuretrichlormethylester. —

Unter der Annahme, der Reaktionsverlauf nach IVb. sei der richtige, unternahm ich es, die Pertrichloressigsäure darzustellen und zu zersetzen und auf diesem Wege ebenfalls den Ester oder dessen Zersetzungsprodukte zu erhalten, vorher versuchte ich noch die Darstellung des Trichloressigsäureperoxydes zu erzielen.

Versuche zur Darstellung des Trichloressigsäureperoxydes.

Das zur Bildung des Trichloressigsäureperoxydes verwendete Trichloressigsäureanhydrid wurde erhalten nach den Angaben von

[1]) *Helv.* **1** (1918). [2]) *J. pr.* (2) **47** (1893), 104; **55** (1898), 502.

Swarts[1]) durch Erhitzen von 50 g Trichloressigsäure mit 22 g Phosphorpentoxyd während 14 Stunden auf 200—215°. Das gebildete Anhydrid wurde direkt aus dem Kolben im Vakuum destilliert und dann rektifiziert. Es ging über bei 98—100° unter 11 mm Druck.

Die Ausbeute betrug 38 g, was 80,5 % entspricht.

Eine Analyse ergab:

0,6838 g Anhydrid verbrauchen 44,35 ccm 0,1 n-NaOH; die Menge verwendete Natronlauge entspricht 0,6846 g Anhydrid, oder also einem Gehalt von 100,1 %. Das Anhydrid erwies sich als sehr wenig beständig. Bei der geringsten Spur Wasser geht es unter Kristallbildung in die Säure über. (Siehe auch Buckney[2]) und Thomson über seine Empfindlichkeit gegen feuchte Luft oder Wasser.)

Zur Darstellung des Peroxydes entsprechend der von A. M. Clover und C. F. Richmond[3]) für Acetylperoxyd und Propionylperoxyd angewandten Methode unternahm ich zuerst Versuche, um mit Hilfe von Bariumperoxyd das Anhydrid der Trichloressigsäure zu oxydieren. Die verwendeten käuflichen Präparate von Bariumperoxyd wurden analysiert und immer in der der Reaktion entsprechenden Menge angewandt. Auch selbst dargestelltes Peroxyd nach H. Geisow[4]) fand Verwendung. Um das Anhydrid bei seiner großen Empfindlichkeit gegenüber Wasser vor der Einwirkung des letzteren zu schützen, wurde es in Äther oder Chloroform gelöst, und in dieser Form fand die Einwirkung von feingepulvertem in wenig Wasser suspendiertem Bariumperoxyd statt. —

Die Suspension wurde tüchtig mit der organischen Lösung geschüttelt. Eine Reaktion war nicht zu bemerken, infolgedessen deren Ende nicht festzustellen. Die ätherische wie die Chloroformschicht zeigten nur geringe oxydative Wirkung nach dem Trennen. Hingegen gaben die wäßrigen Schichten auf Zusatz von Kaliumjodidlösung und Essigsäure intensive Jodabscheidung. Es war die Möglichkeit vorhanden, daß sich in dem Wasser ein Gemisch der Bariumsalze der Persäure und der Trichloressigsäure befinden konnte, das nach folgender Gleichung entstanden wäre:

$$\begin{matrix} CCl_3CO \\ CCl_3CO \end{matrix}\!\!>\!O + \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}\!\!>\!Ba = \begin{matrix} CCl_3COO \\ CCl_3COOO \end{matrix}\!\!>\!Ba\,. \qquad (V)$$

[1]) *Bl.* (3) **13** (1895), 992.
[2]) *B.* **10** (1877), 698.
[3]) *Am.* **29** (1903), 179.
[4]) *B.* **37** (1904), 504.

Ich bestimmte daher in je 10 ccm den Oxydationswert und den Bariumgehalt.

$Na_2S_2O_3$ 0,10009-n. in ccm	Entspr. CCl_3COOOH in g	Säuregemisch CCl_3COOOH CCl_3COOH g	$BaSO_4$ g	Barium g	Ba des Salzes CCl_3COO CCl_3COO >Ba g
16,50	0,1481	0,2830	0,5298	0,3117	0,1133
24,08	0,2161	0,4129	0,4778	0,2811	0,1654
12,35	0,1108	0,2141	0,4145	0,2439	0,0857

Der Bariumgehalt für das Gemisch der Bariumsalze der in Gleichung (V) angegebenen Salze war in allen drei Fällen viel zu hoch. Die Jodabscheidung kann durch Pertrichloressigsäure veranlaßt sein, aber daneben ist viel trichloressigsaures Barium vorhanden, viel mehr, als nach (V) zu erwarten wäre. Es ist nicht ausgeschlossen, daß ein Teil der Jodabscheidung von gelöstem Bariumperoxyd herrührt. Es war aussichtslos, die Persäure, die entstanden sein konnte, aus der wäßrigen Salzsäure zu isolieren.

Das gesuchte Trichloressigsäureperoxyd $\begin{matrix} CCl_3COO \\ | \\ CCl_3COO \end{matrix}$ war sicherlich nicht entstanden, es hätte sich in der ätherischen Schicht finden müssen. Daß es überhaupt darstellbar ist, möchte ich bezweifeln; denn nach einer ganz allgemeinen Beobachtung sind nur die Peroxyde solcher Säuren beständig, deren Anhydride nicht allzu leicht von Wasser gespalten werden.

Darstellung der Trichlorperessigsäure mit Wasserstoffsuperoxyd.

Zur Darstellung der von der Trichloressigsäure abzuleitenden Persäure benutzte ich die Methode von J. d'Ans[1]) und W. Frei, indem ich die Oxydation des Trichloressigsäureanhydrids mit 100%igem Wasserstoffsuperoxyd durchführte. — Das wasserfreie Hydroperoxyd wurde dargestellt nach den Angaben von Ahrle.[2])

Im Verlauf verschiedener Versuche zeigte es sich, daß es vorteilhafter ist, das käufliche 30%ige Perhydrol nicht nur einmal, wie die Vorschrift angibt, sondern 2—3mal im Vakuum zu destillieren. Dadurch erhält die Flüssigkeit einen Gehalt von 85—90% an Wasserstoffperoxyd. Das hochprozentige Produkt ergibt beim Ausfrieren rasch schöne große Kristalle, welche schnell ohne großen Verlust zentrifugiert werden können.

---

[1]) *B.* **45** (1911), 1845.

[2]) *J. pr.* [2] **79** (1909), 140.

Darstellung der Trichlorperessigsäure.

In einem kleinen Erlenmeyerkolben wurde das Trichloressigsäureanhydrid mit dem etwa 100%igen Wasserstoffperoxyd zusammengebracht, und zwar mit doppelt soviel Wasserstoffsuperoxyd als der Gleichung:

$$\begin{matrix} CCl_3CO \\ CCl_3CO \end{matrix}\!\!>\!O + H_2O_2 = \begin{matrix} CCl_3COOH \\ CCl_3COOOH \end{matrix} \qquad \text{(VI)}$$

entspricht. Nach diesem Ansatz verlangt 1 g Hydroperoxyd 4,5 g Trichloressigsäureanhydrid.

Das Wasserstoffsuperoxyd sank zu Boden; durch Schütteln trat Erwärmung auf, die von der Reaktion herrührte. Kühlen mit Wasser genügte, um die Reaktion nicht zu heftig werden zu lassen. Das Reaktionsgemisch färbte sich hellgelb, die Wasserstoffsuperoxydschicht verschwand vollständig. Die entstandene Persäure ist nicht beständig, sie besitzt einen stechenden Geruch. Beim Stehen entweicht Sauerstoff, daher wurde sie sofort analysiert und weiter verwendet.

Bringt man einige Tropfen zu Kaliumjodidlösung, so tritt heftige Reaktion ein mit starker Jodabscheidung. Die abgeschiedene Jodmenge wurde mit Thiosulfat bestimmt; dabei wurde immer darauf Rücksicht genommen, daß die Lösung bis zuletzt sauer reagiere, da theoretisch ohne Säurezusatz alkalische Reaktion auftreten müßte. Die Analysen wurden nach folgender Gleichung berechnet:

$$CCl_3COOOH + 2\,KJ = CCl_3COOK + KOH + J_2\,. \qquad \text{(VII)}$$

1 Mol CCl_3COOOH = 179,38 g braucht demnach 20000 ccm 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung. 1 ccm 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung entspricht also 0,008969 g Persäure.

Unter der Annahme, die Reaktion verlaufe quantitativ nach der Gleichung

$$\begin{matrix} CCl_3CO \\ CCl_3CO \end{matrix}\!\!>\!O + H_2O_2 = \begin{matrix} CCl_3COOH \\ CCl_3COOOH \end{matrix} \qquad \text{(VIII)}$$

müßte das Gemisch 52,33% Pertrichloressigsäure enthalten; dem entsprechen nun die beobachteten Zahlen sehr gut.

Reaktionsgemisch, g	0,1 n-$Na_2S_2O_3$ in ccm	Persäure g	Persäure %
0,2124	11,94	0,1071	50,45
0,3306	19,32	0,1733	52,42
0,4774	27,86	0,2499	52,34
0,5341	30,98	0,2778	52,02
0,1225	7,14	0,0640	52,30

Um zu beweisen, daß der beobachtete Oxydationsgehalt nicht von noch unverändertem Hydroperoxyd herrührt, führte ich jodometrische und oxydimetrische Bestimmungen der Persäure durch und berechnete das Wasserstoffsuperoxyd, das dem gefundenen Oxydationswert entspricht. — Parallel zu diesen Bestimmungen wurden solche über die Beständigkeit des verwendeten Hydroperoxydes selbst durchgeführt. Die Resultate dieser Untersuchungen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Versuche zur Bestimmung der Beständigkeit der Persäure.

	Jodometr. Bestimmung			Oxydimetr. Bestimmung		
Versuch I						
Zeit	Persäure g	0,8607 n-$Na_2S_2O_3$ in ccm	H_2O_2 %	Persäure g	0,10033 n-$KMnO_4$ in ccm	H_2O_2 %
0	0,1503	10,10	9,83	0,2585	15,80	10,42
1 St.	0,2597	12,80	7,21	0,2680	11,40	7,25
2 „	0,2076	8,80	6,19	0,4237	15,40	6,20
5 „	0,3248	6,30	2,83	0,6220	8,80	2,42
Versuch II						
0	0,1358	9,40	10,12	0,7405	47,60	10,96
1 St.	0,2112	10,60	7,34	0,4131	17,70	7,30
2 „	0,4633	16,20	5,11	0,2978	8,80	5,04

Bei den oxydimetrischen Titrationen wurde die Persäure in mit Schwefelsäure angesäuertes Eiswasser gebracht und vor der Titration Reinhardtsche Lösung zugegeben, um die Salzsäure, die bei der Zersetzung der Persäure sich bilden konnte, unwirksam zu machen. Die beiden Titrationsmethoden ergeben also denselben Oxydationswert. Er rührt aber nicht von noch vorhandenem Wasserstoffperoxyd her, denn dieses hält sich 7 Stunden lang völlig unverändert, während das Persäuregemisch schon nach 5 Stunden nur noch den vierten Teil seines Oxydationswertes aufweist.

Versuch zur Bestimmung der Beständigkeit von Wasserstoffperoxyd.

Zeit	H_2O_2 g	0,1 n-$KMnO_4$ Tit. 1,0033 ccm	H_2O_2 %
0 St.	0,0997	56,40	96,70
1 „	0,0703	39,70	96,32
2 „	0,0500	28,20	96,20
5 „	0,0518	29,15	95,99
7 „	0,0546	30,70	95,90

Um eine höher prozentige Persäure zu erhalten, unterwarf ich mein Reaktionsprodukt nach der Gleichung VI dargestellt der Destillation unter vermindertem Druck. Unter 11 mm ging bei 60° eine

farblose Flüssigkeit über, die sich jedoch schon während der Destillation zersetzt. Das Destillat ergab einen Persäuregehalt von nur 41,84 %. Versuche, konzentriertere Persäure zu erhalten durch Ausfrieren, mißlangen ebenfalls. Das Reaktionsgemisch wurde in eine Kohlendioxyd-Äther-Mischung gebracht. Es erstarrte; hierauf wurde zentrifugiert, eine scharfe Trennung konnte indessen nicht erzielt werden. Die Analyse ergab wieder einen Gehalt von 51,93 % Persäure.

Beständigkeit der Persäure.

Zum Zwecke der Feststellung der Lebensdauer der Persäure unternahm ich von Zeit zu Zeit jodometrische Titrationen. Diese ergaben folgende Zahlen:

Zeit	Reaktionsgemisch g	0,08607 n-$Na_2S_2O_3$ ccm	Persäure g	Persäure %
0 St.	0,1225	8,30	0,06407	52,30
1,5 „	0,2076	14,05	0,1084	52,24
3 „	0,2316	15,40	0,1188	51,30
5 „	0,1166	7,70	0,0594	50,97
7 „	0,1978	10,25	0,0791	40,00
7,5 „	0,2410	11,55	0,0891	36,99
21 „	1,7200	23,60	0,1821	10,59
24 „	1,3646	7,00	0,0540	3,95

Bei den Analysen organischer Persäuren ist es üblich, das unveränderte Wasserstoffperoxyd oxydimetrisch zu titrieren, die organischen Persäuren sind gegen Permanganat beständig.

Als ich hier ebenso verfahren wollte, fand ich, daß der Oxydationswert meiner Persäure nach beiden Titrationsmethoden genau derselbe ist.

Das kann davon herkommen, daß die Trichlorperessigsäure durch Wasser sofort zu Trichloressigsäure und Hydroperoxyd hydrolysiert wird, so daß man nach beiden Methoden eigentlich immer nur das entstandene Hydroperoxyd titriert.

Zersetzung der Trichlorperessigsäure.

Bei der Zersetzung der Persäure, die ich in der schon bei der Bernsteinsäure beschriebenen Bombe vornahm, mit dem Unterschied, daß sie nun innen verzinnt war, konnten folgende Zersetzungsprodukte erwartet werden:

$$CCl_3COOOH = CCl_3OH + CO_2, \quad \text{(IX)}$$

$$CCl_3OH = HCl + COCl_2. \quad \text{(X)}$$

Phosgen trat in der Tat auf, was am Geruch leicht festzustellen war.

Die gefundenen Resultate ergaben jedoch nie das richtige Verhältnis der Zersetzungsprodukte, es war immer ein Überschuß an Kohlendioxyd vorhanden.

Dies rührt sehr wahrscheinlich von der zu heftigen Reaktion her; da der Prozeß ein exothermer ist, so genügte die entstehende Reaktionswärme, um die Trichloressigsäure ebenfalls zu zersetzen, was bei etwa 300° eintritt.[1])

Infolge dieser Möglichkeit und auch aus dem Grunde, daß die Zersetzungsprodukte die Bombe angreifen, quantitative Resultate also kaum zu erwarten waren, war ich bemüht, die Zersetzung in einem Glasgefäß durchzuführen. Ich wählte dazu einen etwa 200 ccm fassenden Destillationskolben. Im Kolben selbst wurde die Bildung der Persäure vorgenommen durch Zusammenbringen von Hydroperoxyd und Trichloressigsäureanhydrid. Der Hals des Kolbens wurde mittels eines Gummistopfens, welcher eine nach oben zu einer Kapillare ausgezogene Glasröhre enthielt, die fast bis zum Boden des Kolbens reichte, geschlossen.

Am Destillieransatz wurde zum Trocknen der Gase ein Chlorcalciumrohr angebracht. Dieselben wurden in zwei quantitativen Kaliapparaten aufgefangen. Die Reaktion, d. h. Zersetzung, leitete ich folgendermaßen ein: Mit einer kleinen rußenden Flamme wurde die gebildete Persäure erwärmt, Gasblasen stiegen auf, dann entfernte ich die Flamme. Die Zersetzung setzte immer stärker ein unter starker Selbsterwärmung. Sobald die Reaktion nachließ, wurde leicht nacherwärmt. Hierauf die Kapillare abgebrochen und während einer Stunde trockene Luft durchgesogen.

Die Gewichtszunahme gab die Menge der zersetzten Persäure. Durch quantitative Chlorbestimmung konnte nach Gleichung (IX) und (X) dann das Verhältnis Kohlendioxyd zu Salzsäure plus Phosgen bestimmt werden.

Versuch	AgCl gef.	Entspr. CCl_3OH g	Entspr. CO_2 g	Ges. Gewichtzunahme ber.	Ges. Gewichtzunahme gef.	Differenz
I	7,8044	2,4559	0,7981	3,2540	3,1822	− 0,0718
II	1,5242	0,4799	0,1559	0,6358	0,6352	− 0,0006
III	11,0545	3,4807	1,1312	4,6119	5,1217	+ 0,5098
IV	1,1986	0,3773	0,1226	0,4999	0,6389	+ 0,1390
V	1,4731	0,4637	0,1507	0,6144	0,7783	+ 0,1629
VI	0,8888	0,2798	0,0913	0,3711	0,4781	+ 0,1070

[1]) Engler u. Steude, *B.* **26** (1893), 1444.

Diese Zahlen ergeben nur teilweise befriedigende Resultate, während die Versuche I, II und III der Theorie am nächsten kommen, liefern die Versuche IV, V und VI ungenügende Ergebnisse. Der Gehalt an Kohlendioxyd ist zu groß, allerdings konnte man den Geruch des Phosgens im Kolben immer noch feststellen, selbst nach mehrstündigem Durchleiten von Luft. Andererseits rührt der zu hohe Gehalt an Kohlendioxyd evtl. auch von zersetzter Trichloressigsäure her.

Ich stellte noch Versuche an in bezug auf die Zersetzung des bei der Elektrolyse von trichloressigsauren Natrium und trichloressigsaurem Zink nach der Vorschrift von Elbs[1]) und Kratz sich bildenden Trichloressigsäuretrichlormethylester.

Der Elektrolyt wurde gewonnen durch Zusammenbringen von 20 g Trichloressigsäure und 7,67 g Zinkcarbonat einerseits und 23,50 g Trichloressigsäure und 7,67 g Natriumcarbonat andererseits in je 130 ccm Wasser.

Als Anode, die sich in einer Tonzelle befand, diente ein Platinrohr, welches innerlich gekühlt werden konnte. Als Kathode wurde ein Bleiblech verwendet. Die Stromdichte an der Anode betrug für 1 qcm 0,4—0,5 Ampère; um diese Stromstärke zu erhalten, mußte freilich mit der 72 Volt-Leitung gearbeitet werden. Das Elektrolysiergefäß wurde durch Eis gekühlt. Ich verwendete immer 50 ccm Elektrolyt im Anodenraum. Nach 10—15 Minuten schied sich der Ester als weiße Kristallmasse an der Anode aus. Er zeigte den Schmelzpunkt 34° und zersetzte sich langsam unter Phosgenentwicklung. Er wurde auf Tonteller abgepreßt und sofort zur Zersetzung in den schon oben beschriebenen Kolben gebracht. Das für die Reaktion nötige Wasser haftete dem nur unvollkommen getrockneten Ester an. Die Zersetzung mußte nach folgender Gleichung verlaufen:

$$CCl_3COOCCl_3 + H_2O = CCl_3COOH + CCl_2OH, \qquad (XI)$$

$$CCl_3OH \quad = \quad COCl_2 + HCl. \qquad (XII)$$

Das Resultat bestätigt diese Annahme. Die Aufarbeitung des Inhaltes der Kaliapparate geschah wie in den früheren Fällen:

Ester g	Gew. AgCl	Gew. Cl	Entspr. CCl_3OH g	Gesamt-Gew.-Zun.	Differenz
2	2,3050	0,5620	0,7180	0,7251	0,0071

[1]) *J. pr.* (2) **47** (1893), 104; **55** (1897), 502.

Zusammenfassung.

a) Beim Behandeln von Trichloressigsäureanhydrid mit Bariumperoxyd entsteht kein Trichloressigsäureperoxyd. Die Darstellungsmöglichkeit dieses Körpers ist sehr unwahrscheinlich. Schon nach einer ganz allgemeinen Beobachtung sind nur die Peroxyde solcher Säuren beständig, deren Anhydride von Wasser nicht allzu leicht gespalten werden.

b) Trichlorperessigsäure entsteht sehr wahrscheinlich beim Zusammenbringen des Anhydrides mit 100%igem Wasserstoffsuperoxyd. Sie ist jedoch sehr unbeständig. Hochprozentige Präparate sind daher sowohl mit Vakuumdestillation wie mit Ausfrieren nicht herstellbar. Durch Wasser wird die Persäure sofort in Hydroperoxyd und Säure gespalten.

c) In der Hitze zerfällt die Trichlorperessigsäure in Kohlendioxyd und Trichlormethylalkohol, letzterer zersetzt sich sofort in Phosgen und Salzsäure.

d) Der bei der Elektrolyse eines Gemisches von trichloressigsaurem Natrium und trichloressigsaurem Zink auftretende Trichlormethyltrichloressigsäureester liefert bei der Zersetzung in der Wärme ebenfalls Trichlormethylalkohol bzw. seine Zersetzungsprodukte.

e) Diese Untersuchung hat also ergeben, daß die Esterbildung bei der elektrolytischen Oxydation der Salze organischer Säuren durch die Annahme der intermediären Bildung einer Persäure am einfachsten erklärt wird. Die Persäure zersetzt sich unter Kohlendioxyd- und Alkoholbildung. Der Alkohol verestert sich bei der Elektrolyse unter der wasserabspaltenden Wirkung der Anode mit der in der Umgebung der Anode aus dem Salze freiwerdenden Säure.

Zusammenfassung aller Resultate.

1. Die nach Vanino dargestellten Peroxyde der Bernstein- und Fumarsäure geben bei der Zersetzung in der Hitze die gleichen Zersetzungsprodukte wie bei der Elektrolyse der Succinate bzw. der Fumarate entstehen, so daß der Schluß, bei der Elektrolyse entstehen intermediär an der Anode die entsprechenden Peroxyde durch diese Versuche voll begründet erscheint.

2. Das Benzoesäureperoxyd, als Beispiel für Peroxyde von Säuren, die infolge ihrer Empfindlichkeit bei der elektrochemischen Oxydation im Kern hydroxyliert werden, ergibt bei pyrogener Zer-

setzung als Hauptreaktionsverlauf die Bildung von Diphenyl und Kohlendioxyd.

Hingegen tritt die Bildung von Benzoesäurephenylester, wie sie E. Lippmann auf Grund der Kohlendioxydbestimmungen vermutet, nicht ein. —

3. Die Ester, die bei einzelnen Kolbeschen Synthesen als Nebenprodukt, bei denjenigen der Trichloressigsäure als einziges Oxydationsprodukt auftreten, entstehen sehr wahrscheinlich aus den entsprechenden Persäuren. Die Persäuren spalten Kohlendioxyd ab und bilden Alkohole, welche dann mit vorhandener überschüssiger Säure in Esterbildung eingehen. —

Vita.

Ich, Albert Fritsch von Basel, wurde geboren am 7. Februar 1899 in Mülhausen im Elsaß als Sohn des Martin Fritsch, Beamter, und seiner Gattin Cécile, geb. Maire. Nach dem Tode meines Vaters im Jahre 1903 siedelte meine Mutter nach Hüningen i. E. über, woselbst ich bis zu meinem zehnten Jahre die dortige Schule besuchte. Dann ließ sich meine Mutter in Basel nieder, wo ich im Herbst 1909 in die Untere Realschule eintrat. Im Herbst des Jahres 1917 erhielt ich an der Oberen Realschule das Maturitätszeugnis und immatrikulierte mich im darauffolgenden Wintersemester an der Universität Basel. —

Zuerst arbeitete ich in der Abteilung für Anorganische Chemie der Chemischen Anstalt bei Herrn Professor Fr. Fichter. Anfangs Sommersemester 1919 bestand ich das anorganische und physikalisch-chemische Vorexamen. Darauf arbeitete ich in der organischen Abteilung bei Herrn Professor H. Rupe. Diese Studien schloß ich mit dem organischen Vorexamen im Sommersemester 1920 ab.

Seit September 1920 war ich in der anorganischen Abteilung der chemischen Anstalt bei Herrn Prof. Fr. Fichter mit der Ausführung der vorliegenden Arbeiten beschäftigt. Dieselben fanden ihren Abschluß im Sommersemester 1922.

Ich fühle es als angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Fr. Fichter für seine Anregungen, Ratschläge und das mir stets bewiesene Wohlwollen an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen. —

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktiken folgender Herren Professoren und Dozenten:

A. L. Bernoulli, E. Bernoulli, O. Braun †, Fr. Fichter, A. Hagenbach, H. Hunziker, H. Kreis, R. Michels, H. Preiswerk, P. Ruggli, H. Rupe, C. Schmidt, H. Veillon und H. Zickendraht.

All diesen Herren sei für ihre Bemühungen bestens gedankt.